

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-153361

(43) 公開日 平成9年(1997)6月10日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58			H 0 1 M 4/58	
4/02			4/02	C
4/04			4/04	A
10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全5頁)

(21) 出願番号 特願平7-312348

(22) 出願日 平成7年(1995)11月30日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 原 満紀

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 福岡 悟

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 辻奥 啓一

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大前 要

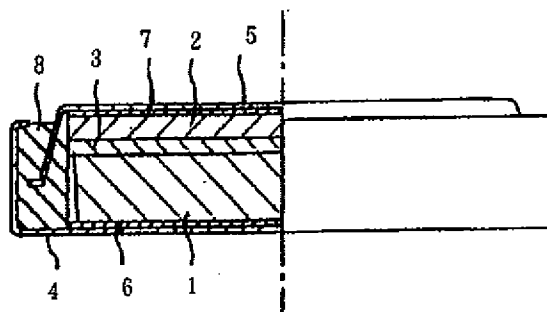
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電サイクル経過後も電池の容量低下を抑制して、電池のサイクル特性を格段に向上させることを目的とする。

【解決手段】 リチウムを活性物質とする負極2と、スピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を主材料とする正極1と、非水系電解質とを備えた非水系電解質二次電池であって、前記リチウムマンガン複合酸化物にはルテニウムが含有されていることを特徴とする。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウムを活物質とする負極と、スピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を主材料とする正極と、非水電解質とを備えた非水系電解質二次電池であって、

前記リチウムマンガン複合酸化物にはルテニウムが含有されていることを特徴とする非水系電解質二次電池。

【請求項2】前記ルテニウムが含有されているリチウムマンガン複合酸化物中のルテニウムとマンガンとの原子比が、

$$0.02 \leq \text{Ru} / (\text{Ru} + \text{Mn}) \leq 0.4$$

であることを特徴とする請求項1記載の非水系電解質二次電池。

【請求項3】前記正極の主材料が、マンガン塩とリチウム塩とルテニウム塩とを混合し、500～1300℃の温度範囲で熱処理して得たものであることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の非水系電解質二次電池。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム金属、リチウム合金またはリチウムを吸蔵放出可能な材料（炭素材料等）から構成されるリチウムを活物質とする負極と、リチウムマンガン複合酸化物を主材料とする正極と、非水電解質を備えた非水系電解質二次電池に関し、より詳しくは正極材料の改良に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】近年、高エネルギー密度を有する小型二次電池として、正極にリチウムコバルト複合酸化物（ $\text{LiCoO}_2$ ）、負極にリチウムを吸蔵放出可能な炭素材料を用いたリチウムイオン電池が開発され、携帯用電子機器あるいは通信機器に広く利用されている。

【0003】しかし、この正極活物質である $\text{LiCoO}_2$ は、その原料となるCoが高価であることから、安価な他の材料で同等の特性を持つ正極活物質が要望され、活発な研究が行われている。

【0004】その中で、スピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物である $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、原料であるMnが安価であり、また特性も $\text{LiCoO}_2$ と同様に放電電位が4V（vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ ）と高いため、高電圧設計が可能となるなどの理由により有望視されている。

##### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用いた電池の充放電を繰り返すと、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の結晶構造が歪み、電池容量が次第に低下するという課題を有していた。本発明は、上述せる問題点に鑑みてなされたものであって、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の充放電サイクル特性を改善し、安価で高エネルギー密度を有し、充放電サイクル特性にも優れた非水系電解質二次電池を提供しようとするものである。

##### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、リチウムを活物質とする負極と、スピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）とを主材料とする正極と、非水電解質を備えた非水系電解質二次電池であって、前記リチウムマンガン複合酸化物にはルテニウムが含有されていることを特徴とする。

【0007】尚、この明細書中では以下、表記の簡略化のために、スピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）を単に、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と、また、ルテニウムを含有しスピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を $\text{Ru-LiMn}_2\text{O}_4$ と書くこととする。

##### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明の非水系電解質二次電池は、Liを活物質とする負極と、 $\text{Ru-LiMn}_2\text{O}_4$ を主材料とする正極と、非水電解質とを備えるものである。このような構成とすることにより、 $\text{Ru-LiMn}_2\text{O}_4$ の結晶中でMnとRuとが置換する。このRuで置換した部分は電池反応が生じないため、Ruで置換した部分が骨格となっており、Liが抜けた状態であっても結晶構造が安定化し、この結果、充放電を繰り返しても結晶構造が崩壊せず、充放電サイクル特性が向上するものである。

【0009】特に、上記 $\text{Ru-LiMn}_2\text{O}_4$ 中のRuとMnの原子比は $0.02 \leq \text{Ru} / (\text{Ru} + \text{Mn}) \leq 0.4$ の範囲が望ましい。これは、Ru比が小さすぎるとRuの含有効果が十分に発揮されないため、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の充放電サイクル特性の改善が不十分となるからである。一方、Ru比が大きすぎると、MnがRuで置換された部位は充放電しないことから、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の放電容量が低下するからである。

【0010】また、 $\text{Ru-LiMn}_2\text{O}_4$ は、Ru塩とLi塩とMn塩（何れも酸化物を含む）とを混合し、500℃～1300℃の温度範囲で熱処理（焼成）して得ることが望ましい。このように熱処理温度を規制するのは、熱処理温度が低すぎると $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ のスピネル型の結晶構造が発達せず、一方熱処理温度が高すぎるとLiが熱処理工程中に揮発し、LiとMnの原子比を調整することが難しくなるからである。更に、本発明電池における電解液に使用可能な溶媒、溶質、及び負極の材料としては以下のものが例示されるが、上記本発明の効果をかながみればこれらのものに限定されるものでないことは勿論である。具体的に本発明電池における電解液に使用可能な溶媒としては、ブチレンカーボネート（BC）、エチレンカーボネート（EC）、ジメトキシエタン（DME）、プロピレンカーボネート（PC）、ビニレンカーボネート（VC）、γ-ブチロラクトン（γ-BL）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（M

EC)、テトラヒドロフラン (THF)、ジオキソラン (DOXL)、1, 2-ジエトキシエタン (DEE) 等があり、これらの混合溶媒として使用することもできる。

【0011】また、本発明電池における電解液に使用可能な溶質としては、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$  等を挙げることができる。

【0012】更に、本発明電池の負極はリチウムを吸蔵放出可能な材料、リチウム金属、リチウム合金または、黒鉛などの炭素材料から構成される。尚、負極にリチウムを吸蔵放出可能な炭素材料電池を用いた場合は、電池内に金属状態のリチウムが存在しないことから、通常のリチウム二次電池と区別して、リチウムイオン電池という名称で呼ばれることが一般的である。

【0013】また、本発明は、固体電解質電池にも適用可能である。

【0014】

【実施例】

〔実施例1〕扁平型の非水系二次電池（本発明電池）を作製した。

【0015】〔正極の作製〕水酸化リチウム ( $\text{LiOH}$ ) と酸化ルテニウム ( $\text{RuO}_2$ ) と二酸化マンガ ( $\text{MnO}_2$ ) とを、 $\text{Li}:\text{Ru}:\text{Mn}=0.50:0.02:0.98$  となるようなモル比で混合した後、この混合物を空気中  $850^\circ\text{C}$  で20時間熱処理（焼成）した。ここで、上記焼成物をX線回折法により測定したところ、JCPDSカード (ASTMカード) の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (スピネル型構造) と一致することを確認した。

【0016】次に、主材料としての上記  $\text{Ru-LiMn}_2\text{O}_4$  粉末と、導電剤としてのカーボンブラックと、結着剤としてのフッ素樹脂とを、重量比で  $85:10:5$  となるように混合して正極合剤を作製した。次いで、この正極合剤を鋳造成形して円盤状とした後、これを真空中  $250^\circ\text{C}$  で2時間熱処理することにより正極を作製した。

【0017】〔負極の作製〕金属リチウムを円盤状に打ち抜くことにより作製した。

【0018】〔電解液の調製〕1, 2-ブチレンカーボネート (BC) とエチレンカーボネート (EC) と1, 2-ジメトキシエタン (DME) とを、体積比  $25:25:50$  の割合で混合して混合溶媒を調製した後、溶質としてのトリフルオロメタンスルホン酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) を1モル/リットルの割合で溶解させて調製した。

【0019】〔電池の作製〕以上の正負両極及び非水電解液を用いて扁平型の本発明電池A1を作製した（電池寸法：直径24mm、厚さ3mm）。尚、正極缶、負極缶、正極集電体及び負極集電体として、ステンレス鋼板 (SUS430) を用いた。

【0020】図1は、作製した本発明電池A1を模式的に示す断面図であり、同図に示す本発明電池A1は、正極1、負極2、これら両電極1、2を互いに離間するセパレータ3、正極缶4、負極缶5、正極集電体6、負極集電体7及びポリプロピレン製の絶縁バックング8などからなる。

【0021】正極1及び負極2は、ポリプロピレン製多孔性膜より成り非水電解液が含浸されたセパレータ3を介して対向して正負両極缶4、5が形成する電池ケース内に収納されており、正極1は正極集電体6を介して正極缶4に、また負極2は負極集電体7を介して負極缶5に接続され、電池内部に生じた化学エネルギーを正極缶4及び負極缶5の両端子から電気エネルギーとして外部へ取り出し得ようになっている。

【0022】〔実施例2〕水酸化リチウムと酸化ルテニウムと二酸化マンガンを、 $\text{Li}:\text{Ru}:\text{Mn}=0.50:0.05:0.95$  となるようなモル比で混合したこと以外は上記実施例1と同様にして、正極を作製した。次いで、この正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A2を作製した。

【0023】〔実施例3〕水酸化リチウムと酸化ルテニウムと二酸化マンガンを、 $\text{Li}:\text{Ru}:\text{Mn}=0.50:0.10:0.90$  となるようなモル比で混合したこと以外は上記実施例1と同様にして、正極を作製した。次いで、この正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A3を作製した。

【0024】〔実施例4〕水酸化リチウムと酸化ルテニウムと二酸化マンガンを、 $\text{Li}:\text{Ru}:\text{Mn}=0.50:0.20:0.80$  となるようなモル比で混合したこと以外は上記実施例1と同様にして、正極を作製した。次いで、この正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A4を作製した。

【0025】〔実施例5〕水酸化リチウムと酸化ルテニウムと二酸化マンガンを、 $\text{Li}:\text{Ru}:\text{Mn}=0.50:0.40:0.60$  となるようなモル比で混合したこと以外は上記実施例1と同様にして、正極を作製した。次いで、この正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A5を作製した。

【0026】〔実施例6〕水酸化リチウムと酸化ルテニウムと二酸化マンガンを、 $\text{Li}:\text{Ru}:\text{Mn}=0.50:0.50:0.50$  となるようなモル比で混合したこと以外は上記実施例1と同様にして、正極を作製した。次いで、この正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A6を作製した。

【0027】〔実施例7〕水酸化リチウムと酸化ルテニウムと二酸化マンガンを、 $\text{Li}:\text{Ru}:\text{Mn}=0.50:0.01:0.99$  となるようなモル比で混合したこと以外は上記実施例1と同様にして、正極を作製した。次いで、この正極を用いたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A7を作製した。

【0028】（比較例）酸化ルテニウムを加えず、且つ水酸化リチウムと二酸化マンガンを、 $Li:Mn=0.50:1.00$ となるようなモル比で混合したこと以外は上記実施例1と同様にして、正極を作製した。次いで、この正極を用いたこと以外は実施例1と同様にし

て、比較電池Xを作製した。ここで、理解の容易のため、各電池の $Li$ と $Ru$ と $Mn$ とのモル比及び $Ru$ による $Mn$ の置換比とを下記表1に示す。

【0029】

【表1】

表1

電池の種類	正極活物質の構成比	$Ru$ による $Mn$ の置換比
	$Li:Ru:Mn$	$\frac{Ru}{Ru+Mn}$
A7	0.50:0.01:0.99	0.01
A1	0.50:0.02:0.98	0.02
A2	0.50:0.05:0.95	0.05
A3	0.50:0.10:0.90	0.10
A4	0.50:0.20:0.80	0.20
A5	0.50:0.40:0.60	0.40
A6	0.50:0.50:0.50	0.50
X	0.50:0:1.00	0

【0030】〔充放電サイクル試験〕本発明電池A1～A7及び比較電池Xについて、充放電サイクル試験を行ったので、その結果を図2に示す。尚、試験条件は、定電流法で、3mAで充電終止電圧4.5Vまで充電した後、3mAで放電終止電圧3.0Vまで放電するという条件で行った。

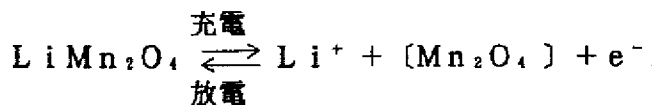
【0031】図2に示すように、 $Ru$ が添加された本発明電池A1～A7は、 $Ru$ が添加されていない比較電池Xに比べて、サイクル寿命が長くなっていることが認め

られる。これは、以下に示す理由によるものと考えられる。

【0032】スピネル型構造の $LiMn_2O_4$ を非水電解質二次電池の正極活物質として用い、ここから $Li$ を抽出する方向で可逆的に充放電させることが可能である。これを下記化1に示す。

【0033】

【化1】



【0034】ここで、 $Ru$ が添加されていない比較電池Xでは、スピネル型構造である $LiMn_2O_4$ から $Li$ 原子が抜けた $Mn_2O_4$ は、 $LiMn_2O_4$ と格子定数が異なり、結晶が縮んで構造が不安定となるため、充放電の繰り返しによって結晶構造が崩壊する。この結果、充放電を繰り返すにしがって放電容量が低下するため、サイクル特性に劣るものと考えられる。

【0035】一方、 $Ru$ を添加した本発明電池A1～A7では、 $Li$ 原子が抜けた状態でも結晶構造が安定であり、そのため、充放電を繰り返しても結晶構造が崩壊せず、充放電サイクル特性が向上するものと考えられる。尚、 $Ru$ が添加された $LiMn_2O_4$ では結晶構造が安定化する理由を推測するに、 $Ru$ は、 $Mn$ と同じく二酸

化物（ $MnO_2$ 、 $RuO_2$ ）として安定であり、同じルチル型結晶構造をとり、その格子定数が近い値であるためと考えられる。したがって、 $LiMn_2O_4$ 結晶中で $Mn$ と $Ru$ とが置換することができる。このように $Mn$ と $Ru$ とが置換すると、 $Ru$ で置換した部分は前記化1の反応が生じないため、電池の充放電時にも結晶構造が変化しない。この結果、 $Ru$ で置換した部分が骨格となって、 $Li$ が抜けた状態であっても結晶構造が安定化するものと考えられる。

【0036】但し、本発明電池A7（ $Ru$ による $Mn$ の置換比：0.01）では、本発明電池A1～A5（ $Ru$ による $Mn$ の置換比：0.02～0.40）に比べるとサイクル特性に劣る。これは、 $Ru$ 比が小さ過ぎると $R$

uの添加効果が充分に発揮されないことに起因するものである。一方、本発明電池A6（RuによるMnの置換比：0.50）では、初期容量がRuの無添加の場合に比べて半分程度となる。これは、MnがRuで置換された部位は充放電しないことに起因するものである。これらのことから、RuによるMnの置換比は0.02～0.40であることが望ましく、特に本発明電池A2及びA3電池の如く0.10～0.20であることが望ましい。

【0037】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、充

放電サイクル経過後も電池の容量低下を抑制することができるので、電池のサイクル特性を格段に向上させることができるという優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

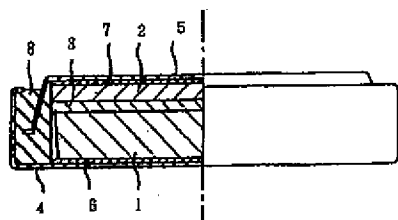
【図1】本発明電池を模式的に示す断面図である。

【図2】本発明電池A1～A7及び比較電池Xのサイクル特性を示すグラフである。

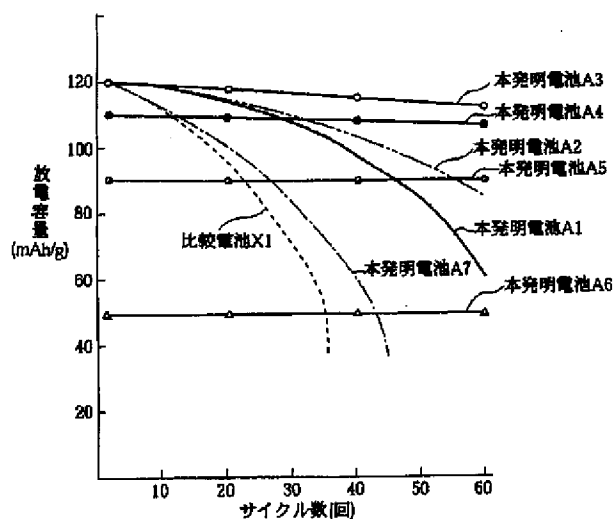
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 山本 祐司  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内